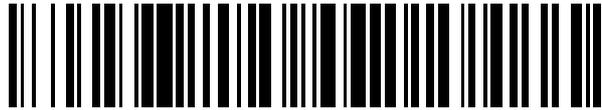


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 819**

51 Int. Cl.:

A24D 1/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2010 PCT/EP2010/003872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2010 WO10149380**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2010 E 10729799 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2445362**

54 Título: **Composición filmógena para la aplicación sobre papel para cigarrillos**

30 Prioridad:

25.06.2009 DE 102009030546

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.02.2018

73 Titular/es:

**DELFORTGROUP AG (100.0%)
Fabrikstrasse 20
4050 Traun, AT**

72 Inventor/es:

VOLGGER, DIETMAR

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 656 819 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición filmógena para la aplicación sobre papel para cigarrillos

5 La presente invención se refiere a una composición con dos o tres agentes filmógenos con pesos moleculares medios distintos entre sí para la aplicación sobre papel para cigarrillos. La presente invención se refiere además a un papel para cigarrillos sobre el que la composición está aplicada en zonas discretas, estando caracterizadas las zonas por un valor para la difusividad, así como un cigarrillo que comprende el papel para cigarrillos y que está caracterizado por valores para la autoextinción. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la
10 fabricación del papel para cigarrillos y los cigarrillos.

Estado de la técnica

Un aspecto importante que ha de considerarse en la fabricación de cigarrillos, es su autoextinción. Por un lado, un
15 cigarrillo, que se apoya sobre un sustrato no previsto para ello, debería apagarse por sí solo para evitar incendios por cigarrillos encendidos, olvidados. Por otro lado, para la aceptación de los clientes es desventajoso cuando el cigarrillo se apaga antes de tiempo mientras está en el cenicero.

El valor para la autoextinción (*Self-Extinguishment*, SE) se determina de acuerdo con las disposiciones oficiales (EE.UU., Canadá, Australia) por medio del ensayo normalizado en la norma ASTM E2187-04. Las disposiciones oficiales exigen que debe alcanzarse un valor de SE del 75 % o más (es decir, de 40 cigarrillos sometidos a ensayo, 30 deben apagarse). Esto representa el límite inferior de los valores aceptables. Realmente, los productores de cigarrillos deben garantizar que los cigarrillos, cuando se someten a ensayo por las autoridades, alcancen el límite de SE > 75 % con muy alta probabilidad. Para los productores de cigarrillos es por lo tanto, en la mayoría de los
25 casos, preferible un valor de al menos el 85 %.

El ensayo de *Free Burn*, que lleva al valor FB, no está normalizado, también las denominaciones usadas son diferentes. Entre otras, se encuentra la denominación FASE (*Free Air Self-Extinguishment*). Este valor tiene el mismo significado que el valor FB, pero la escala es exactamente inversa. Mientras que el valor FB indica cuántos
30 cigarrillos están encendidos libremente hasta el filtro, sin apagarse, el valor FASE indica cuántos cigarrillos se apagan al estar encendidos libremente. Por lo tanto, un valor FB del 100 % corresponde a un valor FASE del 0 % o a la inversa. En general, es válida la relación $FB = 100 - FASE$. El valor medido en el ensayo *Free Burn* no es objeto de normas legales; depende de los productores de cigarrillos qué valores son aceptables para ellos. En la mayoría de los casos, los valores FB superiores al 50 % son ya aceptables, como muy especialmente ventajosos son válidos
35 valores FB superiores al 70 %.

El objetivo óptimo que desearía alcanzar un fabricante de cigarrillos es que los cigarrillos se apaguen por completo en el ensayo de *Ignition Strength* según la norma ASTM E2817-04, es decir, que el valor SE ascienda al 100 %, pero que, a pesar de ello, en el proceso normal de fumar, ningún cigarrillo se apague en el cenicero, es decir, que el valor
40 FB ascienda así mismo al 100 %. Prácticamente, este objetivo solo puede alcanzarse con gran dificultad, por lo que los límites para los valores aceptables desde el punto de vista legal o técnico en SE y FB son más bajos.

Para controlar las propiedades de extinción se aplican en zonas discretas del papel para cigarrillos composiciones con sustancias filmógenas (agentes filmógenos). Al formar las sustancias filmógenas, tras retirar el disolvente, por ejemplo mediante evaporación, una película sobre el papel para cigarrillos, se cierran los poros en las zonas
45 tratadas, y con ello se reduce la entrada de oxígeno al cono incandescente. La aplicación de las soluciones o suspensiones acuosas o no acuosas ("soluciones de impresión") tiene lugar en la mayoría de los casos por medio de procedimiento de impresión habituales, particularmente huecograbado o flexografía. Los dispositivos para la aplicación de las soluciones de impresión pueden estar integrados en la máquina papelera.
50

A la solución de impresión se añaden además agentes auxiliares para aumentar la opacidad de las zonas impresas en el papel, para que estas no sean visibles en el cigarrillo. Normalmente se eligen para ello polvos blancos, inertes, con un tamaño de partícula medio entre 0,5 y 3 μm . En este caso han dado buen resultado principalmente carbonatos y óxidos, con especial frecuencia se emplean carbonato de calcio (CaCO_3), hidróxido de aluminio
55 ($\text{Al}(\text{OH})_3$), óxido de magnesio (MgO) y carbonato de magnesio (MgCO_3).

Las propiedades de extinción dependen, entre otras cosas, del patrón y de la medida de las zonas tratadas. En particular, el ajuste preciso de la autoextinción tiene lugar sin embargo mediante la cantidad de sustancias filmógenas que se aplica: cuanto mayor sea la cantidad de aplicación, más poros se cierran. Una medida de la
60 permeabilidad de las zonas tratadas es la difusividad, un coeficiente de transferencia para un transporte de gases impulsado por una diferencia de concentración a través del papel. Mientras que en el caso de los valores para SE y FB se trata de propiedades del cigarrillo acabado, la difusividad designa por tanto una propiedad del papel para cigarrillos. La difusividad está en relación directa con los valores de SE y FB (Eitzinger, Bernhard y Harald Giener. The Effect of Thermal Decomposition of Banded Cigarette Paper on Ignition Strength Test Results. Presentación
65 Congreso CORESTA, resumen SSPT23, Shanghai, China, 2-7 de noviembre, 2008).

La cantidad de aplicación puede aumentarse ligeramente al aumentarse el contenido en sustancias filmógenas en la solución de impresión. Como resultado de esto, aumenta la viscosidad de la solución de impresión. La viscosidad en sí influye a su vez la cantidad aplicable sobre el papel para cigarrillos en sustancias filmógenas, de modo que existe una relación complicada entre el contenido en sustancias filmógenas en la solución de impresión y la cantidad de aplicación.

Sin embargo, principalmente, la viscosidad de la solución de impresión influye esencialmente en su procesabilidad en el procedimiento de impresión. De este modo no puede aumentarse sin más la cantidad de aplicación de las sustancias filmógenas, sin tener que efectuar eventualmente una adaptación del dispositivo de impresión. Un contenido en sólidos superior significa además menos disolvente en la solución de impresión, de modo que también debe adaptarse eventualmente el rendimiento de la secadora del dispositivo de impresión.

Los procedimientos conocidos hasta el momento para la aplicación de sustancias filmógenas no permiten un ajuste fino de la autoextinción, sin tener que considerar en especial el procedimiento de aplicación y las propiedades del dispositivo de aplicación. Tampoco existe la posibilidad de adaptar la solución de impresión a las propiedades del papel que va a imprimirse, sin efectuar a su vez cambios en los ajustes del dispositivo de aplicación. Un objetivo de la presente invención es por lo tanto hacer disponible una solución de impresión con la que puedan fabricarse papel para cigarrillos y cigarrillos con propiedades deseadas, y con la que se minimice la necesidad de una adaptación del procedimiento de aplicación.

El documento US 2009/0120450 A1 describe un papel para cigarrillos con zonas discretas que están tratadas con una composición filmógena, conteniendo la composición filmógena un agente filmógeno, en particular un alginato, y un polisacárido, en particular un almidón.

El documento US 2008/0115794 A1 describe un papel para cigarrillos sobre el que está aplicado un primer y un segundo material. En el caso del primer material se trata de un poliol, aceite de maíz o jarabe de maíz, y en el caso del segundo material se trata de al menos un material filmógeno. En el caso del material filmógeno puede tratarse de hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, un alginato o una combinación de los mismos. En concreto se propone mezclar un alginato con un peso molecular relativamente bajo con un alginato con un peso molecular relativamente alto, que actúa como agente espesante. Mediante un agente espesante de este tipo se obtienen pastas de impresión con altas viscosidades entre 15.000 y 100.000 centipoise, preferentemente 20.000 30.000 centipoise.

Resumen de la invención

El objetivo de la presente invención se consigue mediante una composición filmógena para la aplicación sobre papel para cigarrillos, que comprende un disolvente y dos o tres agentes filmógenos, seleccionados del grupo que consiste en los agentes filmógenos A, B y C, cuyas distribuciones de peso molecular son estadísticamente diferentes entre sí de forma significativa, donde el contenido en cada agente filmógeno en la composición se selecciona de modo que el contenido total en los agentes filmógenos en la composición asciende del 15 al 30 % en peso, preferentemente del 22 al 27 % en peso, y la viscosidad de la composición asciende de 13 a 22 s, preferentemente de 17,5 a 19,5 s, medida con una copa consistométrica DIN 4 a 70 °C.

En una realización de la composición filmógena, el contenido en cada agente filmógeno en la composición se selecciona de modo que la difusividad en una o varias zonas discretas del papel para cigarrillos, en las que se aplica la composición, asciende de 0,08 a 0,5 cm/s, preferentemente de 0,2 a 0,4 cm/s, de manera especialmente preferente de 0,25 a 0,35 cm/s, medida después de 30 minutos de calentamiento del papel hasta 230 °C.

En una realización la composición filmógena comprende dos agentes filmógenos A y B o A y C o B y C.

En una realización la composición filmógena comprende tres agentes filmógenos A, B y C.

En una realización de la composición filmógena, el agente filmógeno A presenta un peso molecular medio de 200.000 ± 50.000 g/Mol, preferentemente 200.000 ± 30.000 g/Mol, de manera especialmente preferente 200.000 ± 10.000 g/Mol.

En una realización de la composición filmógena, el agente filmógeno B presenta un peso molecular medio de 600.000 ± 150.000 g/Mol, preferentemente 600.000 ± 90.000 g/Mol, de manera especialmente preferente 600.000 ± 30.000 g/Mol.

En una realización de la composición filmógena, el agente filmógeno C presenta un peso molecular medio de 100.000 ± 25.000 g/Mol, preferentemente 100.000 ± 15.000 g/Mol, de manera especialmente preferente 100.000 ± 5.000 g/Mol.

En una realización de la composición filmógena, el contenido en agente filmógeno A asciende hasta el 25 % en

peso, preferentemente del 5 al 15 % en peso.

En una realización de la composición filmógena, el contenido en agente filmógeno B asciende hasta el 25 % en peso, preferentemente del 15 al 22 % en peso.

5

En una realización de la composición filmógena, el contenido en agente filmógeno C asciende hasta el 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 8 % en peso.

10 En una realización de la composición filmógena, los agentes filmógenos A, B y/o C se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en almidón y productos de degradación de almidón, alginato, harina de guar, pectina, poli(alcohol vinílico) y celulosa así como en cada caso derivados de los mismos. Por ejemplo, en el caso de una composición filmógena con dos agentes filmógenos A y B, el agente filmógeno A puede ser un alginato y el agente filmógeno B un almidón o un producto de degradación de almidón.

15 En una realización de la composición filmógena, los agentes filmógenos A y B o A y C o B y C o A, B y C son iguales. Por ejemplo, en el caso de una composición filmógena con dos agentes filmógenos A y B o A y C o B y C, ambos agentes filmógenos pueden ser un almidón o un producto de degradación de almidón o un derivado del mismo. En el caso de una composición filmógena con tres agentes filmógenos A, B y C, los tres agentes filmógenos pueden ser un almidón o un producto de degradación de almidón o un derivado del mismo.

20

En una realización de la composición filmógena, los agentes filmógenos A y/o B son un almidón de patata o un derivado del mismo, preferentemente un almidón de patata carboxilado o un derivado del mismo, y el disolvente es un disolvente acuoso o agua.

25 En una realización de la composición filmógena, el agente filmógeno C es un almidón degradado o un derivado del mismo, preferentemente una maltodextrina o un derivado de la misma, y el disolvente es un disolvente acuoso o agua. Además de la propiedad de influir en la viscosidad de la composición, el almidón degradado o la maltodextrina presenta la ventaja de mejorar la formación de película. Mediante una adición de almidón degradado o maltodextrina se consigue que la película no desarrolle ninguna grieta después del secado intensivo. Las grietas favorecerían el
30 acceso de oxígeno al cono incandescente y por lo tanto son desventajas.

En una realización, la composición filmógena comprende además al menos uno o varios agentes auxiliares seleccionados del grupo que consiste en carbonatos y óxidos, preferentemente del grupo que consiste en carbonato de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio y carbonato de magnesio.

35

En una realización de la composición filmógena, el contenido en agentes auxiliares asciende hasta el 15 % en peso, preferentemente del 5 al 10 % en peso.

40 En una realización de la composición filmógena, el contenido total en sólidos, que comprende los agentes filmógenos y opcionalmente al menos un agente auxiliar, asciende del 15 al 45 % en peso, preferentemente del 22 al 37 % en peso.

45 El objetivo de la presente invención se consigue además mediante un papel para cigarrillos que comprende una o varias zonas discretas en las que está aplicada una composición filmógena de la invención, donde la difusividad de las zonas discretas asciende de 0,08 a 0,5 cm²/s, preferentemente de 0,2 a 0,4 cm²/s, de manera especialmente preferente de 0,25 a 0,35 cm²/s, medida después de 30 minutos de calentamiento del papel hasta 230 °C.

50 En una realización del papel para cigarrillos, la cantidad de aplicación de la composición filmógena asciende de 2,5 a 6 g/m², preferentemente de 3 a 4,5 g/m², de manera especialmente preferente 4 g/m². Los valores para la cantidad de aplicación en g/m² se refieren a la superficie del papel para cigarrillos sobre la que está aplicada la composición filmógena.

En una realización del papel para cigarrillos, la difusividad de las zonas en las que no está aplicada ninguna composición filmógena, asciende de 0,1 a 3 cm²/s, medida a temperatura ambiente.

55

En una realización del papel para cigarrillos, la permeabilidad al aire de las zonas en las que no está aplicada ninguna composición filmógena, asciende de 10 a 200 unidades Coresta, preferentemente de 40 a 100 unidades Coresta (1 unidad Coresta = 1 cm³/(cm² min kPa)).

60 En una realización, el papel para cigarrillos comprende además una o varias sales modificadoras de la combustión, seleccionadas del grupo que consiste en citratos, malatos, tartratos, acetatos, nitratos, succinatos, fumaratos, gluconatos, glicolatos, lactatos oxilatos, salicilatos, α-hidroxycaprilatos y fosfatos, preferentemente seleccionadas del grupo que consiste en citrato de sodio y citrato de tripotasio, ascendiendo el contenido de manera especialmente preferente hasta el 4 % en peso.

65 El objetivo de la presente invención se consigue además mediante un cigarrillo que comprende un papel para

cigarrillos de la invención.

En una realización del cigarrillo, el valor para la autoextinción asciende a más del 75 %, preferentemente al menos al 85 %, de manera especialmente preferente al menos al 95 %, y el valor medido en el ensayo *Free burn* asciende a más del 50 %, preferentemente al menos al 70 %, de manera especialmente preferente al menos al 80 %.

El objetivo de la presente invención se consigue además mediante un procedimiento para la fabricación de un papel para cigarrillos o para la fabricación de un cigarrillo que comprende las siguientes etapas:

- 10 (a) proporcionar un papel para cigarrillos con una difusividad de 0,1 a 3 cm/s, medida a temperatura ambiente, y/o una permeabilidad al aire de 10 a 200 unidades Coresta, preferentemente de 40 a 100 unidades Coresta;
- (b) proporcionar una composición filmógena de la presente invención;
- (c) aplicar la composición filmógena sobre el papel para cigarrillos por medio de un procedimiento de impresión, preferentemente por medio de huecograbado o flexografía.

15 Por la expresión “estadísticamente diferentes entre sí de forma significativa” se entenderá lo siguiente. Dos o más sustancias tienen distribuciones de peso molecular estadísticamente diferentes entre sí de forma significativa, cuando el ensayo de homogeneidad χ^2 , aplicado a estas distribuciones de peso molecular, muestra que no son idénticas con un nivel de significación del 95 %. El ensayo de homogeneidad χ^2 es un procedimiento convencional de la estadística que permite probar la hipótesis de si dos o más distribuciones son idénticas. Este pertenece a los
20 ensayos no paramétricos y no requiere por lo tanto ningún requisito sobre el tipo de distribución.

Siempre que en el presente documento se describe una sustancia mediante su peso molecular medio con o sin datos de la desviación estándar, por ejemplo mediante “un peso molecular medio de 600.000 ± 90.000 g/Mol”, se supondrá una distribución normal del peso molecular.

25

La invención consiste en usar una mezcla de dos o tres sustancias filmógenas con pesos moleculares medios distintos entre sí, mejor dicho, con distribuciones de peso molecular estadísticamente diferentes entre sí de forma significativa. Se sabe que el peso molecular de una sustancia influye en la viscosidad de su solución, si bien la relación entre el contenido en sólidos y la viscosidad es ya complicada en las sustancias individuales y difícilmente
30 previsible en el caso de las mezclas. Se descubrió sorprendentemente que mediante la mezcla de un almidón de alto peso molecular y un almidón de bajo peso molecular así como, según las circunstancias, un almidón de peso molecular medio puede prepararse una solución, cuyo contenido total en sustancias filmógenas y cuya viscosidad pueden ajustarse mediante la elección del porcentaje de los almidones individuales independientemente entre sí. De este modo, las propiedades de la película formada en las zonas discretas puede adaptarse de manera dirigida, sin
35 que deban modificarse la viscosidad de la composición filmógena, la cantidad aplicada o el contenido total en agentes filmógenos en la solución de impresión. De este modo sigue garantizada una procesabilidad correcta mediante el dispositivo de aplicación sin modificar los ajustes. Por ejemplo, en el caso de un cilindro de impresión previsto, mediante variación de la composición de la solución de impresión, puede imprimirse un gran espectro de papel para cigarrillos con el resultado deseado.

40

Si se desea reducir la difusividad de las zonas impresas del papel para cigarrillos, es entonces útil de acuerdo con la invención aumentar el porcentaje de sustancias filmógenas de alto peso molecular y reducir el contenido en sustancias filmógenas de bajo peso molecular. Es decir, deberá emplearse más sustancia filmógena de alto peso molecular, cuando se desea cambiar de un papel para cigarrillos original a un papel alternativo, donde las zonas no
45 impresas presentan desde el principio una mayor difusividad que en el papel original. Este es el caso por ejemplo cuando el papel para cigarrillos alternativo tiene una mayor permeabilidad al aire o presenta un mayor contenido en sólidos. Además, este es el caso cuando el papel para cigarrillos alternativo tiene un contenido mayor en sales modificadoras de la combustión, dado que entonces se descompone más rápidamente bajo acción térmica. También es útil un mayor porcentaje de sustancia filmógena de alto peso molecular, cuando el cigarrillo comprende una
50 mezcla de trabajo que prende de manera especialmente rápida e intensa. El principio es válido naturalmente también, es decir para aumentar la difusividad, debería usarse menos sustancia filmógena de alto peso molecular y más sustancia filmógena de bajo peso molecular.

Descripción detallada de la invención

55

La Figura 1 muestra curvas termogravimétricas de los almidones A y B.

EJEMPLOS

60 El principio en el que se basa la invención se describe en el ejemplo con almidones o derivados de almidón en solución acuosa, pero puede aplicarse también a otros agentes filmógenos, entre ellos también agentes filmógenos en soluciones no acuosas.

EJEMPLO 1: Composición de la solución de impresión e influencia sobre la difusividad así como valor SE y FB

Sobre un papel para cigarrillos se aplicaron distintas composiciones filmógenas en el procedimiento de impresión. Para la solución de impresión se usaron las siguientes sustancias filmógenas:

5

Almidón A	Peso molecular medio 200.000 g/Mol
Almidón B	Peso molecular medio 600.000 g/Mol
Almidón MD	Peso molecular medio 100.000 g/Mol

Los almidones A y B son polvos de almidón de patata carboxilado, el almidón MD es un polvo de almidón de patata degradado de manera enzimática (maltodextrina). Como disolvente sirvió agua. La solución de impresión contenía además carbonato de calcio, que se añade habitualmente para hacer menos visible las bandas impresas.

10

La composición filmógena se aplicó en forma de bandas. Las bandas aplicadas tenían 6 mm de anchura, y la distancia del centro de banda a centro de banda ascendió a 27 mm. Las bandas estaban dispuestas en ángulo recto con respecto a la dirección de la marcha de la banda de papel. La impresión tuvo lugar con ayuda de un mecanismo de huecograbado. En este sentido se trata de la variante preferida, realizada con frecuencia industrialmente, sin embargo, puede usarse también cualquier otra geometría de impresión.

15

Se usó un papel para cigarrillos con las siguientes propiedades:

Papel A:

20

gramaje	26 g/m ²
fibras	pasta de lino
material de relleno	carbonato de calcio, al 29 %
permeabilidad al aire	60 UC (= cm ³ /(cm ² min kPa))
sales modificadoras de la combustión	1,0 %, mezcla 50:50 de citrato sodio y tripotasio (en % de la masa de papel total)

Los cigarrillos fabricados a partir del papel para cigarrillos tenían las siguientes propiedades:

longitud	84 mm
perímetro	24,6 mm
peso total	920 mg
peso del tabaco	650 mg
mezcla de tabaco	American Blend

25 El papel se imprimió con tres soluciones de impresión distintas de acuerdo con la Tabla 1. Entonces se midió la constante de difusión para las zonas impresas, y se derivó a los valores para la difusividad. Después se fabricaron cigarrillos a partir de estos papeles y se sometieron a ensayo los cigarrillos.

Tabla 1:

Ensayo	Solución de impresión							Cantidad de aplicación [g/m ²]	Difusividad D* [cm/s]	SE [%]	FB [%]
	Almidón MD [%]	Almidón A [%]	Almidón B [%]	Almidón total [%]	Cal [%]	Viscosidad [s]					
1	5	0	22	27	5	19,0	5,26	0,205	100	60	
2	5	22	0	27	5	18,0	5,72	0,405	57	100	
3	5	5	17	27	5	19,5	5,50	0,312	95	90	

Para la solución de impresión, el número en porcentaje indica la proporción de la sustancia respectiva en porcentaje en peso (% en peso), con respecto a la solución de impresión preparada acabada. Por ejemplo, la solución de impresión del ensayo 1 se compone del 5 % en peso de almidón MD, el 22 % en peso de almidón B y el 5 % en peso de carbonato de calcio (cal). Es decir, el contenido en almidón asciende en total al 27 % en peso, el contenido total en sólidos asciende al 32 % en peso, y se completa con agua hasta el 100 % en peso.

La viscosidad se determina con una copa consistométrica DIN 4. A este respecto se mide el tiempo en segundos que necesita un volumen definido de la solución de impresión para gotear a través de una abertura en el fondo de la copa consistométrica normalizada. La medición de la viscosidad tiene lugar en la solución de impresión acabada a 70 °C.

La cantidad de aplicación es la masa presente adicionalmente en las bandas sobre el papel después del secado por unidad de superficie impresa en g/m². La medición tiene lugar mediante una pesada.

La difusividad designa la resistencia frente a un intercambio de gases como consecuencia de una diferencia de concentración en la zona de las bandas impresas. Esta está estrechamente relacionada con la constante de difusión. La constante de difusión D tiene la unidad m²/s y describe la velocidad de flujo v según un gradiente de concentración grad(c), que se da de manera aproximada por grad(c) = (c₁-c₂)/d, en la que d es el grosor del papel y c₁ y c₂ son la concentración en los dos lados opuestos del papel. Es decir, es válida la siguiente relación:

$$v = D \cdot \text{grad}(c) = D \frac{c_1 - c_2}{d}$$

En cambio, para la aplicación técnica es principalmente de interés qué velocidad se consigue a través del papel a una diferencia de concentración dada. Esto se desearía poder indicar mediante un número que describe el papel. Por lo tanto, se reúne la constante de difusión D y el grosor de papel d de acuerdo con D* = D/d en un parámetro D*, que se calcula como difusividad (pseudo-traducción de *Diffusivity*). Esta tiene la unidad m/s o cm/s y permite por lo tanto calcular la velocidad de flujo a través de la banda por medio de la siguiente fórmula

$$v = \frac{D}{d} (c_1 - c_2) = D^* (c_1 - c_2)$$

Con ello pueden compararse papeles de distinta D*, sin tener que mencionar adicionalmente su grosor. Es decir, la difusividad, tal como se indica en la Tabla 1, corresponde a la constante de difusión dividida entre el grosor del papel. Se mide de acuerdo con un procedimiento no normalizado con un "CO₂ Diffusivity Meter" de la empresa SODIM. La difusividad describe por lo tanto la facilidad (valor alto) o la dificultad (valor bajo) con la que el oxígeno puede llegar al cono incandescente a través del papel para cigarrillos. Si el valor es suficientemente bajo, entonces el cigarrillo se apaga por sí solo. No obstante, al estar encendido el papel para cigarrillos está ya sometido a fuertes cargas térmicas en la zona del cono incandescente. Por lo tanto se ha mostrado que la fuerza informativa de este valor de medición puede aumentarse aún considerablemente cuando los papeles se calientan previamente. Por lo tanto, el papel se calienta durante 30 minutos hasta 230 °C en una estufa de secado, por ejemplo en una estufa de secado ED53 de la empresa Binder. Los cambios en el papel y también en las bandas impresas son irreversibles, por lo que el papel debe enfriarse en primer lugar para determinar la difusividad en la zona de las bandas.

El valor SE designa el resultado del ensayo *Ignition Strength* normalizado de acuerdo con la norma ASTM E2187-04. En este ensayo se coloca un cigarrillo encendido sobre un sustrato de 10 capas del papel de filtro Whatman #2, y se determina si el cigarrillo se apaga. El número en porcentaje indica cuántos cigarrillos de una muestra de 40 piezas se han acabado.

El valor FB designa el resultado de un ensayo no normalizado en el que un cigarrillo encendido se fija en posición horizontal en un soporte de tal manera que el aire puede entrar desde todos lados al cigarrillo. Es decir, el cigarrillo no está apoyado sobre un sustrato. Este ensayo simula el estado encendido del cigarrillo en el cenicero. El número en porcentaje indica cuántos cigarrillos de una muestra de 40 piezas NO se apagan este ensayo.

Tal como se desprende de la Tabla 1, en el ensayo 1, en el que la solución de impresión se compone principalmente de un almidón B de alto peso molecular, se alcanzó una difusividad de 0,205 cm/s. Los cigarrillos fabricados a partir del papel para cigarrillos correspondiente presentan un valor SE del 100 % y un valor FB de solo el 60 %. Esto significa que en este Ejemplo los cigarrillos se apagan con demasiada frecuencia en el cenicero.

En el ensayo 2, en lugar del almidón B de alto peso molecular, se usó un almidón A de peso molecular medio. De manera correspondiente, la difusividad aumenta desde 0,205 cm/s hasta 0,405 cm/s. Por consiguiente se apagan menos cigarrillos, el valor SE asciende solamente al 57 %, mientras que ningún cigarrillo se apaga en el ensayo *Free Burn* y el valor FB asciende por lo tanto al 100 %. Un cigarrillo de este tipo se apaga muy raramente como para

satisfacer las normas legales.

En el ensayo 3 se usó una mezcla de almidón A y almidón B, y pudo conseguirse una difusividad de 0,312 cm/s. Este valor se encuentran entre los valores obtenidos en el ensayo 1 (0,205 cm/s) y el ensayo 2 (0,405 cm/s). El resultado para el valor SE con un 95 % igual de satisfactorio que el resultado para el valor FB con un 90 %.

En este ejemplo se previó una cantidad de aplicación de aproximadamente 5,5 g/m², pero también con cantidades de aplicación esencialmente menores, hasta aproximadamente 2,5 g/m², pueden conseguirse buenos resultados.

- 10 Este ejemplo muestra que los resultados de ensayo deseados para D*, SE y FB pueden conseguirse sin modificar esencialmente el contenido en sólidos de la solución de impresión, su viscosidad o la cantidad de aplicación. Con ello puede usarse un dispositivo de aplicación, tal como a modo de ejemplo una máquina de huecogrado, para aplicar estas soluciones de impresión de diferente composición, sin tener que efectuar cualquier adaptación al dispositivo de aplicación en sí, tal como por ejemplo la profundidad de ataque con ácido de los cilindros de impresión, la velocidad de la cinta de papel o el rendimiento del dispositivo de secado. Esto aumenta considerablemente la eficiencia y la estabilidad del procedimiento de aplicación.

EJEMPLO 2: Influencia del papel para cigarrillos

- 20 Las sustancias filmógenas, los constituyentes de la solución de impresión, la geometría de las bandas y las propiedades de los cigarrillos acabados eran tal como en el EJEMPLO 1.

Se usó sin embargo un papel para cigarrillos con las siguientes propiedades:

25	gramaje fibras material de relleno permeabilidad al aire sales modificadoras de la combustión	<u>Papel B:</u> 24 g/m ² lignocelulosa carbonato de calcio, al 29 % 75 UC (= cm ³ /(cm ² min kPa)) 1,0 % de citrato de tripotasio (en % de la masa de papel total)
----	---	--

Por lo tanto, el papel B se diferencia del papel A en todas las propiedades esenciales.

Tabla 2:

Ensayo	Solución de impresión							SE [%]	FB [%]	
	Almidón MD [%]	Almidón A [%]	Almidón B [%]	Almidón total [%]	Cal [%]	Viscosidad [s]	Cantidad de aplicación [g/m ²]			Difusividad D* [cm/s]
4	0	5	17	22	5	19,0	4,20	0,250	100	80
5	5	0	17	22	5	17,5	4,45	0,280	97,5	100

En el ensayo 5 se sustituyó el almidón A de peso molecular medio del ensayo 4 por un almidón MD de bajo peso molecular. De manera correspondiente, la difusividad aumenta desde 0,250 cm/s hasta 0,280 cm/s. Los resultados del ensayo muestran que pudieron obtenerse resultados de satisfactorios a óptimos para los valores SE y los valores FB.

5

Este ejemplo muestra que la adaptación de los resultados de ensayo para D*, SE y FB a distintas propiedades del papel puede tener lugar sin modificar esencialmente el contenido en sólidos de la solución de impresión, su viscosidad o la cantidad de aplicación.

10 Sería deseable que el fabricante de papel reconociera sin ensayos propios ya por medio de las propiedades del papel qué resultados cabe esperar para SE y FB. Esto lo permite justamente la difusividad D* del papel, dado que a partir de este parámetro pueden predecirse los valores SE y FB. Por lo tanto, D* será aquel valor con el que se caracteriza el papel, es decir mejor dicho, las zonas impresas.

15 EJEMPLO 3: Influencia de la permeabilidad al aire del papel para cigarrillos

Las sustancias filmógenas, los constituyentes de la solución de impresión y la geometría de las bandas eran tal como en el EJEMPLO 1.

20 Se usaron sin embargo papeles para cigarrillos con las siguientes propiedades:

25 Papel C
 gramaje 26 g/m²
 fibras pasta de lino
 material de relleno carbonato de calcio, al 29 %
 permeabilidad al aire 60 UC (= cm³/(cm² min kPa))
 sales modificadoras de la combustión 1,4 % de citrato de tripotasio (en % de la masa de papel total)

30 Papel D
 gramaje 26 g/m²
 fibras pasta de lino
 material de relleno carbonato de calcio, al 29 %
 permeabilidad al aire 80 UC (= cm³/(cm² min kPa))
 sales modificadoras de la combustión 1,4 % de citrato de tripotasio (en % de la masa de papel total)

40 Papel E
 gramaje 28 g/m²
 fibras lignocelulosa
 material de relleno carbonato de calcio, al 25 %
 permeabilidad al aire 10 UC (= cm³/(cm² min kPa))
 sales modificadoras de la combustión 1,0 % de citrato de tripotasio (en % de la masa de papel total)

45 Papel F
 gramaje 25 g/m²
 fibras lignocelulosa
 material de relleno carbonato de calcio, al 32 %
 permeabilidad al aire 200 UC (= cm³/(cm² min kPa))
 sales modificadoras de la combustión 1,4 % de citrato de tripotasio (en % de la masa de papel total)

Tabla 3:

ensayo	papel	Solución de impresión				cal [%]	viscosidad [s]	difusividad D* [cm/s]
		almidón MD [%]	almidón A [%]	almidón B [%]	almidón total [%]			
6	C	5	2	18	25	10		0,210
7	D	5	2	18	25	10		0,232
8	D	2	5	18	25	10		0,208
9	E	18	2	5	25	8	13,5	0,198
10	F	2	0	24	26	5	22,0	0,220

55

La tabla muestra que con el uso del papel D (80 UC, ensayo 7) en lugar del papel C (60 UC, ensayo 6) en el caso de la misma solución de impresión, la difusividad aumenta desde 0,210 cm/s hasta 0,232 cm/s. Si se eleva el porcentaje

ES 2 656 819 T3

del almidón A de peso molecular medio en relación con el almidón MD de bajo peso molecular (ensayo 8), puede alcanzarse prácticamente la misma difusividad que en el ensayo 6.

Como muestran los ensayos 9 y 10, también en el caso de una permeabilidad inicial especialmente baja (10 UC) o especialmente alta (200 UC) del papel para cigarrillos, pueden conseguirse valores de difusividad satisfactorios.

EJEMPLO 4: Influencia del contenido en sólidos del papel para cigarrillos

Las sustancias filmógenas, los constituyentes de la solución de impresión y la geometría de las bandas eran tal como en el EJEMPLO 1.

Se usaron sin embargo papeles para cigarrillos con las siguientes propiedades:

		<u>Papel G</u>
15	gramaje	26 g/m ²
	fibras	pasta de lino
	material de relleno	carbonato de calcio, al 23 %
	permeabilidad al aire	100 UC (=cm ³ /(cm ² min kPa))
20	sales modificadoras de la combustión	2,0 % de citrato de tripotasio (en % de la masa de papel total)
		<u>Papel H</u>
	gramaje	26 g/m ²
	fibras	pasta de lino
25	material de relleno	carbonato de calcio, al 32 %
	permeabilidad al aire	100 UC (= cm ³ /(cm ² min kPa))
	sales modificadoras de la combustión	2,0 % de citrato de tripotasio (en % de la masa de papel total)

30 Tabla 4:

ensayo	papel	Solución de impresión				cal [%]	difusividad D* [cm/s]
		almidón MD [%]	almidón A [%]	almidón B [%]	almidón total [%]		
11	G	7	2	16	25	10	0,250
12	H	5	2	18	25	10	0,250

Al cambiar del papel G con un contenido en sólidos del 23 % (ensayo 11) al papel H con un contenido en sólidos del 32 % (ensayo 12) fue necesario desplazar el porcentaje de almidón MD de bajo peso molecular claramente a favor del almidón B de alto peso molecular para mantener la difusividad de 0,250 cm/s. Esto se basa en que el papel H con el mayor contenido en sólidos tiene también una mayor difusividad inicial en las zonas impresas.

EJEMPLO 5: Influencia de las sales modificadoras de la combustión en el papel para cigarrillos

Las sustancias filmógenas, los constituyentes de la solución de impresión, la geometría de las bandas y las propiedades de los cigarrillos acabados eran tal como en el EJEMPLO 1. Se usaron papel A (ensayo 13) y papel C (ensayos 14 y 15), que se diferencian solamente en su contenido en sales modificadoras de la combustión (1,0 % o 1,4 % de citratos).

Tabla 5:

Ensayo	Solución de impresión							Difusividad D* [cm/s]	SE [%]	FB [%]
	Almidón MD [%]	Almidón A [%]	Almidón B [%]	Almidón total [%]	Cal [%]	Viscosidad [s]	Cantidad de aplicación [g/m ²]			
13	0	5	17	22	5	18,5	4,30	0,354	87,5	100
14	0	5	17	22	5	18,5	4,10	0,435	62,5	100
15	0	2	20	22	5	19,0	4,05	0,365	77,5	100

La tabla muestra que al cambiar del papel A al papel C en el caso de la misma solución de impresión, la difusividad aumenta desde 0,354 cm/s (ensayo 13) hasta 0,435 cm/s (ensayo 14). En paralelo a esto, el valor SE cae del 87,5 % al 62,5 %, y por lo tanto por debajo del valor aceptable del 75 %. El motivo de ello es que las sales modificadoras de la combustión aceleran la descomposición térmica del papel y por lo tanto aumentan la difusividad tras el calentamiento del papel.

Mediante el aumento del porcentaje del almidón B de alto peso molecular del 17 % al 20 % y la disminución del porcentaje del almidón A de peso molecular medio del 5 % al 2 %, puede conseguirse por último en el ensayo 15 una difusividad de 0,365 cm/s, que lleva a un valor aceptable para SE del 77,5 %.

10 Por lo tanto, debe compensarse un mayor contenido en sales modificadoras de la combustión mediante una disminución de la difusividad, lo que es posible mediante un aumento del porcentaje de almidón de alto peso molecular.

15 También en este ejemplo se modificaron solamente los porcentajes de los almidones en la solución de impresión, mientras que la viscosidad, el contenido en sólidos y la cantidad de aplicación permanecieron prácticamente inalterados.

EJEMPLO 6: Preparación de una composición filmógena

20 Para preparar la composición filmógena puede usarse un tanque de doble camisa, por ejemplo de la empresa ENCO Energie Componenten GmbH, que puede calentarse con vapor. El tanque deberá estar equipado con un agitador, por ejemplo que se compone de un disco de dispersión y dos agitadores de hélice.

25 En primer lugar se alimenta una cantidad definida de agua en el tanque y, con agitación, se añade entonces una cantidad correspondiente de carbonato de calcio, por ejemplo del 5 o el 11 % en peso de la composición. El carbonato de calcio se dispersa durante aproximadamente 5 minutos. Después se calienta la suspensión hasta 50 °C, y se añade la cantidad correspondiente de una mezcla de almidón. Después se mantiene la temperatura de la composición acabada durante aproximadamente 20 minutos a 90 °C; entonces está lista para su uso.

30 Como alternativa al carbonato de calcio puede emplearse también hidróxido de aluminio, que cumple el mismo fin, en concreto una mejora de las propiedades ópticas de las bandas, en particular un aumento de la opacidad.

EJEMPLO 7: Ajuste de una composición filmógena

35 Como valores de partida para la preparación de una solución de impresión se recomiendan, en función de las propiedades del papel los datos en la tabla 6, para conseguir una difusividad de aproximadamente 0,3 cm/s. Estos valores pueden adaptarse entonces al contenido en sólidos y al contenido en sales modificadoras de la combustión del papel así como al contenido en carbonato de calcio en la solución de impresión. Los valores de la tabla son válidos para un contenido en sólidos del 25 % y para el 1 % de citrato de tripotasio en el papel y el 5 % de carbonato de calcio en la solución de impresión.

Tabla 6:

Pulpa/pasta	Permeabilidad al aire [UC]	Almidón MD [%]	Almidón A [%]	Almidón B [%]
Madera	40	5	0	17
	60	2	3	17
	80	0	5	17
Lino	60	7	2	16
	80	4	4	17
	100	0	7	18

45 EJEMPLO 8: Curvas termogravimétricas

La Figura 1 muestra curvas termogravimétricas (curvas TGA) de los dos almidones A y B. A este respecto se calientan las muestras en atmósfera de nitrógeno con una tasa (*heat rate*) de 5 °C/min hasta 500 °C, y la variación de masa (*weight loss*, %) se determina mediante pesada simultánea de la muestra.

50 De la Figura 1 se desprende que el almidón B de alto peso molecular se descompone un poco más lentamente, es decir a temperaturas más altas, que el almidón A de bajo peso molecular. De esta manera, el almidón B puede resistir a una carga térmica durante más tiempo sobre papel para cigarrillos, por lo que la película formada sobre el papel para cigarrillos permanece intacta durante más tiempo. De esta manera, la difusividad de las zonas impresas del papel en el caso del uso de almidón B es menor que en el caso de un uso del almidón A. Por lo tanto, el porcentaje del almidón B se selecciona más alto cuando se desea reducir la difusividad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un papel para cigarrillos, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) proporcionar un papel para cigarrillos de base con una permeabilidad al aire de 10 a 200 unidades Coresta, preferentemente de 40 a 100 unidades Coresta;
 (b) proporcionar una composición filmógena; donde la composición filmógena comprende un disolvente y dos o tres agentes filmógenos, seleccionados del grupo que consiste en los agentes filmógenos A, B y C, cuyas distribuciones de peso molecular son estadísticamente diferentes entre sí de forma significativa, seleccionándose el contenido en cada agente filmógeno en la composición de modo que el contenido total en los agentes filmógenos en la composición asciende del 15 al 30 % en peso, preferentemente del 22 al 27 % en peso, y la viscosidad de la composición asciende de 13 a 22 s, preferentemente de 17,5 a 19,5 s, medida con una copa consistométrica DIN 4 a 70 °C,
 10 (c) aplicar la composición filmógena sobre el papel para cigarrillos por medio de un procedimiento de impresión, preferentemente por medio de huecograbado o flexografía,

donde en la etapa (b) el contenido en cada agente filmógeno en la composición se selecciona de modo que la difusividad en una o varias zonas discretas del papel para cigarrillos, en las que se aplica la composición, asciende de 0,2 a 0,4 cm/s, preferentemente de 0,25 a 0,35 cm/s, medida después de 30 minutos de calentamiento del papel hasta 230 °C,
 20 donde los agentes filmógenos A, B y/o C se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en almidón y productos de degradación de almidón así como en cada caso derivados de los mismos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende dos agentes filmógenos A y B o A y C o B y C.

25

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende tres agentes filmógenos A y B y C.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, donde el agente filmógeno A presenta un peso molecular medio de 200.000 ± 50.000 g/Mol, preferentemente 200.000 ± 30.000 g/Mol, de manera especialmente preferente 200.000 ± 10.000 g/Mol, el agente filmógeno B presenta un peso molecular medio de 600.000 ± 150.000 g/Mol, preferentemente 600.000 ± 90.000 g/Mol, de manera especialmente preferente 600.000 ± 30.000 g/Mol, y el agente filmógeno C presenta un peso molecular medio de 100.000 ± 25.000 g/Mol, preferentemente 100.000 ± 15.000 g/Mol, de manera especialmente preferente 100.000 ± 5.000 g/Mol.

35 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido en agente filmógeno A asciende hasta el 25 % en peso, preferentemente del 5 al 15 % en peso, el contenido en agente filmógeno B asciende hasta el 25 % en peso, preferentemente del 15 al 22 % en peso, y el contenido en agente filmógeno C asciende hasta el 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 8 % en peso.

40

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde los agentes filmógenos A y/o B son un almidón de patata o un derivado del mismo, preferentemente un almidón de patata carboxilado o un derivado del mismo, y el disolvente es un disolvente acuoso o agua.

45 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente filmógeno C es un almidón degradado o un derivado del mismo, preferentemente una maltodextrina o un derivado de la misma, y el disolvente es un disolvente acuoso o agua.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos uno o varios agentes auxiliares seleccionados del grupo que consiste en carbonatos y óxidos, preferentemente del grupo que consiste en carbonato de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio y carbonato de magnesio.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, donde el contenido en agentes auxiliares asciende hasta el 15 % en peso, preferentemente del 5 al 10 % en peso.

55

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido total en sólidos, que comprende los agentes filmógenos y opcionalmente al menos un agente auxiliar, asciende del 15 al 45 % en peso, preferentemente del 22 al 37 % en peso.

60 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, donde la cantidad de aplicación de la composición filmógena asciende de 2,5 a 6 g/m², preferentemente de 3 a 4,5 g/m², de manera especialmente preferente a 4 g/m².

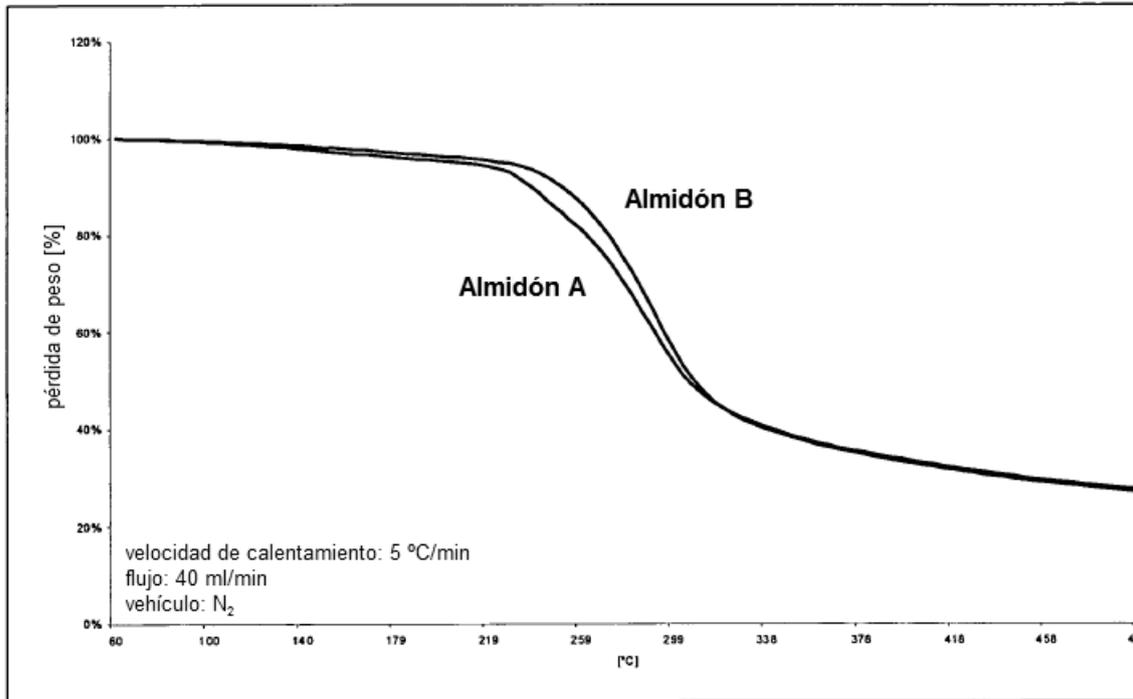
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una o varias sales modificadoras de la combustión, seleccionadas del grupo que consiste en citratos, malatos, tartratos, acetatos,

65

ES 2 656 819 T3

nitratos, succinatos, fumaratos, gluconatos, glicolatos, lactatos, oxilatos, salicilatos, α -hidroxicaprilatos y fosfatos, preferentemente seleccionadas del grupo que consiste en citrato de sodio y citrato de tripotasio, ascendiendo el contenido de manera especialmente preferente hasta el 4 % en peso.

Figura 1



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden
5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- 10 • US 20090120450 A1 [0012]
- US 20080115794 A1 [0013]